

Moulded ornamental products, useful as facade boards - prepared by applying an isocyanate and unsaturated acrylic polymer or polyester containing reactive hydroxyl groups onto material impregnated with phenoplast or aminoplast, cross linking and hot pressing

Patent Assignee: CONSTANTIA-ISO HOLDING AG

Inventors: HASCHKE H

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 9733929	A1	19970918	WO 97AT49	A	19970311	199743	B
EP 824560	A1	19980225	EP 97906925	A	19970311	199812	
			WO 97AT49	A	19970311		
AT 9600467	A	19981015	AT 96467	A	19960312	199846	
AT 405151	B	19990415	AT 96467	A	19960312	199920	

Priority Applications (Number Kind Date): AT 96467 A (19960312)

Cited Patents: EP 548690 ; US 4109043 ; US 4659780 ; WO 9220724; WO 9410211

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 9733929	A1	G	42	C08G-018/67	
Designated States (National): CZ HU JP PL SK US					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
EP 824560	A1	G		C08G-018/67	Based on patent WO 9733929
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI NL PT SE					
AT 405151	B			B32B-027/04	Previous Publ. patent AT 9600467
AT 9600467	A			B32B-027/04	

Abstract:

WO 9733929 A

A method for the preparation of a moulded ornamental product consisting of a core layer coated on one or both sides with at least one weather resistant decorative layer, comprises the following steps : (1) an acrylic polymer (A) with hydroxyl groups and containing unsaturated comonomers (with the exception of free or capped (meth)acrylic compounds) in the polymer chain, or an unsaturated polyester (B) with hydroxyl groups, is applied together with a di- and/or polyisocyanate (C) onto a carrier film comprising a carrier material impregnated with an aminoplast (D) or phenoplast resin (E) which can react with isocyanate groups. Mixing and diffusion takes place at the boundary between (A)-(C) and (D)-(E), with a stoichiometric excess of (C) being used relative to the reactive groups in (A) or (B), resulting in the creation of a chemical bond between (A) or (B) via (C) to the methylol groups in (D) or (E), forming

THIS PAGE BLANK (USPTO)

urethane groups ; (2) the double bonds belonging to the comonomer unit s in (A) or (B) are cross-linked using radiation ; and (3) the resulting weather resistant decorative layer film is hot-pressed onto the core under standard conditions for films comprising carrier materials impregnated with (D) or (E).

USE - Used for making facade board material.

ADVANTAGE - The decorated surface of the material has improved weather resistance.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 11492915

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08G 18/67, 18/68, 18/62, C09D 175/14, 175/16, B44C 5/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/33929
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. September 1997 (18.09.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT97/00049	(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. März 1997 (11.03.97)	
(30) Prioritätsdaten: A 467/96 12. März 1996 (12.03.96) AT	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CONSTANTIA-ISO HOLDING AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Opernring 19, A-1010 Wien (AT).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HASCHKE, Heinz [AT/AT]; Ahorngasse 1, A-2542 Kottingbrunn (AT).	

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AN ORNAMENTAL, WEATHER-RESISTANT MOULDING SECTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES WITTERUNGSBESTÄNDIGEN, DEKORATIVEN FORMTEILS

(57) Abstract

The invention relates to a coating process by urethanization allowing to form a single-layer composite coating, having three materials and three zones, by combined polyaddition hardening/ polycondensation hardening with radical polymerisation, and pressing of the resultant films on the bodies to be coated, the radical polymerisation process being initiated by radiation hardening.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Beschichtungsverfahren durch Urethanisierung zu einem Dreistoff-drei-Zonen-Einschicht-Verbundaufbau unter kombinierter Polyadditions/Polykondensationshärtung mit radikalischer Polymerisation und Aufpressung so erhaltener Folien auf den zu beschichtenden Körper, wobei die radikalische Polymerisation durch Strahlenhärtung eingeleitet wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	L1	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Eesti	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5

Verfahren zur Herstellung eines witterungsbeständigen, dekorativen FormteilsTechnisches Gebiet

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines dekorativen Formteils umfassend eine Kernschicht sowie diese ein- oder beidseitig umgebende witterungsbeständige Dekorschicht(en).

Stand der Technik

15 Es ist bekannt, daß Aminoplastharze wie Harnstoff-Formaldehydharze oder besser Melamin-Formaldehydharze als äußerste Oberflächen von Beschichtungssystemen gute Kratzfestigkeiten aufweisen. Insbesondere Melaminharzoberflächen können Kratzfestigkeiten von bis zu ca. 10 Newton (abgekürzt N; nach DIN 53799, Teil 10) bringen. Bei 20 der Härtung von Aminoplastharzen handelt es sich um eine Polykondensation, bei der Wasser abgespalten wird. Der Härtungsprozeß von Harnstoffen und Melaminen verläuft dabei über zuerst noch schmelzbare und in Lösungsmitteln wie Dimethylformamid lösliche Kondensations-Zwischenprodukte, welche eine große Zahl freier, noch reaktionsfähiger Methylolgruppen aufweisen (= sogenannte "B-Phase"-Produkte). Erst bei längerer Reaktionszeit mit dem Kondensationsmittel, welches in der Regel Formaldehyd ist, reagieren diese Zwischenprodukte zu hochvernetzten Endprodukten (-> sogenannte "Duro-Plaste"). Trotz hoher Vernetzung neigt das Triazinsystem der 25 Melaminharzkomponente bei der Bewitterung zur Hydrolyse bis zum Hydrolyseendprodukt der Cyanursäure. Durch diese Hydrolysereaktion kommt es zu Abbau-, Spannungsriß- und Vergrauungseffekten, sodaß Beschichtungssysteme auf Basis von Melamin-Formaldehydharzen nur sehr schlecht witterungsbeständig sind. Eine ähnliche schlechte 30 Witterungsbeständigkeit weisen Beschichtungssysteme auf Basis von Harnstoffharzen auf.

40 Andererseits haben sich Aminoplastharze gut als Imprägnierharze für Dekorpapiere bewährt, welche nach Laminierung oder Verpressung mit Trägermaterialien wie Schichtpreßstoff-, Span- oder Faserplatten einen guten Verbund mit dem Trägermaterial ergeben, sodaß -

abgesehen von der mangelhaften Witterungsbeständigkeit - zufriedenstellende Dekorteile und -platten geschaffen werden.

5 Analoge Ergebnisse können mit Phenolharzen als Imprägnierharze
erzielt werden. Allerdings sind auch Phenolharze als äußerste
Schichten nicht witterungsbeständig, da sie bei Licht- und Luft-
einwirkung vergilben, sodaß eine unerwünschte Verfärbung des
10 Dekors hervorgerufen wird.

Ferner ist es bekannt, daß Acrylharze und auch Polyesterharze sowie Polymere aus Esteracrylaten, Urethanacrylaten, Ätheracrylaten und Epoxyacrylaten in der Regel wesentlich bessere Wittringseigenschaften aufweisen, allerdings sind solche Systeme wiederum zur Imprägnierung von Dekorpapieren bei weitem nicht so gut geeignet als die vorgenannten Aminoplast- bzw. Phenoplast-Harze. Außerdem ergeben sie nur relativ weiche, nicht sehr kratzfeste Beschichtungen.

20 Insoweit sind mit der herkömmlichen, aus einer einzigen Harzschicht bestehenden Beschichtung keine befriedigenden Ergebnisse für die Herstellung von Formteilen und Platten für die Außenanwendung zu erzielen.

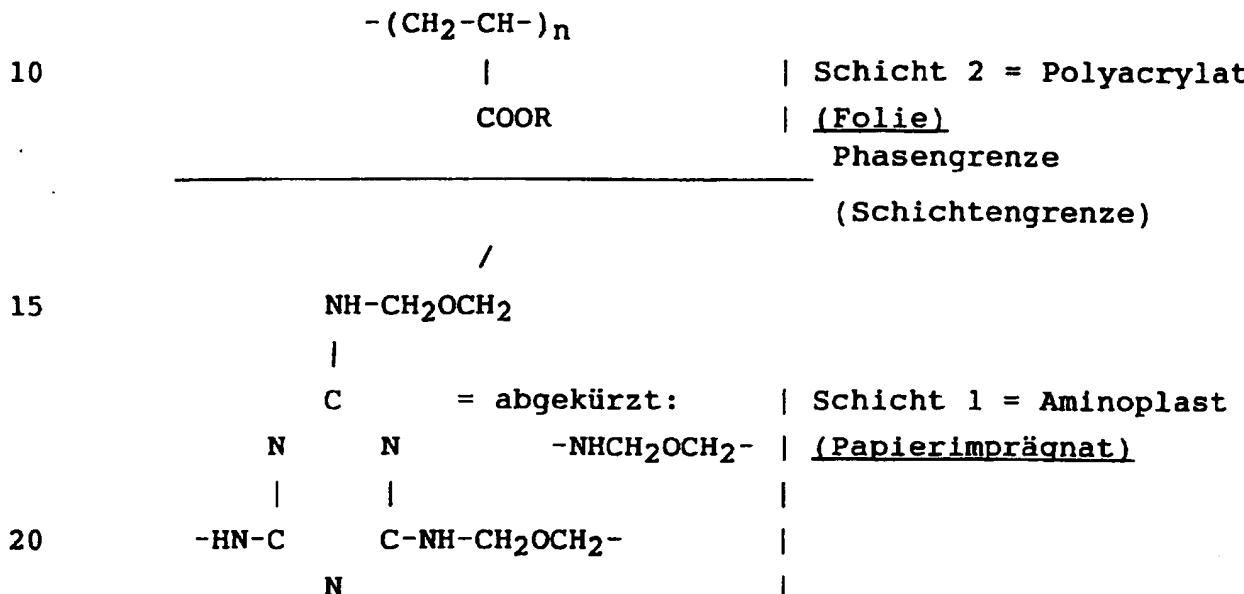
25 Aufgrund der genannten Ergebnisse ist es ferner bekannt, Amino-
plast- bzw. Phenolharze mit Acryl- und Polyester- und Polyester-
acrylharzen zu kombinieren, um einerseits das zufriedenstellende
30 Imprägnierverhalten sowie die guten Witterungseigenschaften in der
Oberflächenschicht zu erzielen.

Das einfachste diesbezügliche Verfahren ist die Laminierung einer fertigen, witterungsbeständigen Polyacrylat-Folie als Deck- und Schutzschicht auf ein Trägermaterial, das bereits mit einem Amino-35 plast- oder Phenoplast imprägnierten Dekorpapier beschichtet ist. Damit verbindet man die Vorteile einer gut auf dem Trägermaterial haftenden Dekorpapieroberfläche und den von Amino- und Phenoplast-Imprägnierungen bekannten guten Dekorpapiereigenschaften, mit den Vorteilen der witterungsbeständigen Kunstharzsichten, in welche 40 bei Bedarf - beispielsweise zum Schutz der UV-empfindlichen pheno-

lischen Imprägnierharze - auch noch UV-Strahlen adsorbierende Substanzen eingebaut werden können.

5

Folgende Skizze zeigt zur besseren Erläuterung das genannte Beschichtungs-System:



25 Eine vorteilhafte Ausführungsform eines derartigen Beschichtungssystems ist aus der DE-OS 30 10 060 vorbekannt, wonach eine obere, mit einem durch Elektronenstrahlen gehärteten Lack lackierte Folie (eine sogenannte Dekorfolie), zusammen mit einer darunterliegenden Trägerfolie zwischen Walzenpaaren auflaminiert wird.

30 Dieses Beschichtungssystem besteht nunmehr aus zwei Schichten von Harzen mit unterschiedlicher chemischer Konstitution, sodaß unter dem Mikroskop im Querschnitt deutlich eine scharfe, gerade Trennlinie zwischen den beiden Schichten, nämlich der Trägerfolie und der Dekorfolie sichtbar ist. Dabei sind die beiden Schichten in sich durchgehend einheitlich in ihrer chemischen Konstitution, nämlich einerseits die Aminoplast- bzw. Phenoplast-Imprägnierharzsicht und andererseits die Deckschicht auf Basis des Acrylharzes. Durch diesen Schichtaufbau wird zwar eine witterungsbeständige Oberfläche erreicht, jedoch mit den Nachteilen, daß die 35 Schichten untereinander lediglich durch physikalische Adhäsions-

40

5 kräfte verbunden sind. Diese Adhäsionskräfte wirken jedoch nur an der jeweiligen Schicht. Dementsprechend führt jede mechanische
10 Verletzung der äußersten Schicht, zu einer Unterwanderung ausgehend von dieser Verletzungsstelle, bedingt durch Diffusionsprozesse und damit auch zu großflächigeren Bewitterungs-Störungen bis hin zum Ablösen der äußersten Laminatschicht. Außerdem sind die genannten Lacksysteme wesentlich weniger kratzfest als Aminoplast- oder Phenoplast-Oberflächen.

15 Ferner wird in der DE-AS 29 47 597 vorgeschlagen, die Vorteile von Aminoplast-Harzen als Imprägnierharze mit den Bewitterungseigenschaften von Acrylharzen insofern zu kombinieren, daß Gemische von Polymeren aus Acrylaten, Esteracrylaten, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Ätheracrylaten und ungesättigten Acrylharzen, gegebenenfalls zusammen mit ungesättigten Acrylat-Monomeren mit Aminoplastharzen als Überzugsgemische zur Herstellung einer äußersten strahlenhärtbaren Schicht verwendet werden. Es entsteht 20 dadurch ein einschichtiges, aus zwei oder mehreren Harzen bestehendes Beschichtungssystem, welches in einer Skizze wie folgt darzustellen ist:

25 1 Zone

Gemisch von:

a) $-(\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$

30 | - Partikeln eingebettet in:
COOR (= Stoff 1)
Phasengrenze an den Partikeln

b)

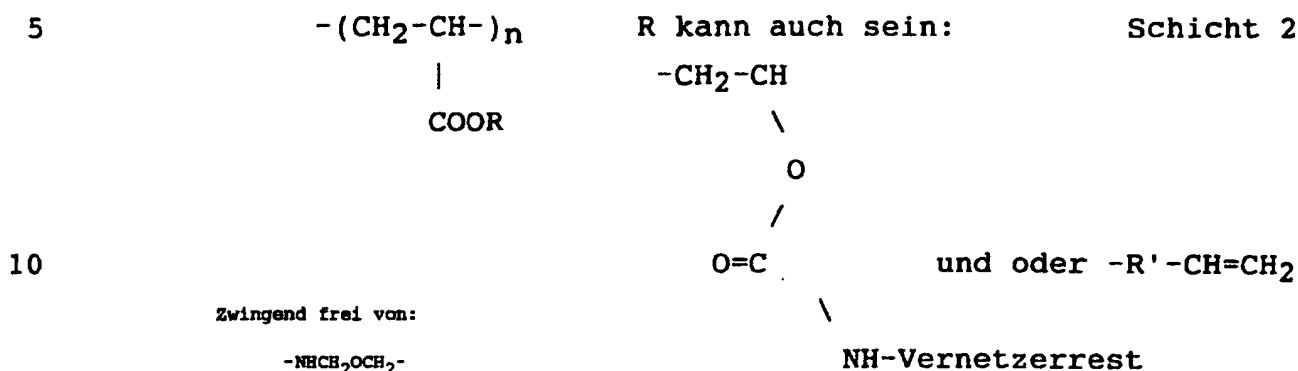
$-\text{NHCH}_2\text{OCH}_2-$
Matrix
 (= Stoff 2)

35 Da aber ausgehärtete Aminoplastharze und auspolymerisierte Acrylharze nicht miteinander mischbar sind, zeigt die Beschichtung unter dem Mikroskop eine in sich einheitliche Schicht, welche aus zwei Phasen besteht, in welcher das eine Polymer in dem anderen Polymer mehr oder weniger fein dispers verteilt, aber mit deutlichen, scharfen Phasengrenzen an seinen Partikelloberflächen vom 40 Matrix-Polymer in welches es eingebettet ist, abgegrenzt ist.

Durch solche Gemische lassen sich jedoch die gewünschten Eigen-
schaften der Mischungskomponenten nicht summieren, sodaß die
5 endgefertigten Produkte im wesentlichen nur die schlechten
Bewitterungseigenschaften der Aminoplastharze kombiniert mit den
mangelhaften Kratzfestigkeiten der Acrylharze aufweisen.

10 Gemäß der EP-A-166 153 wird daher vorgeschlagen Aminoplast-freie,
ungesättigte (Meth)acrylat-Schichten als äußerste Schicht auf
Phenoplast- oder Aminoplast-imprägnierte Dekorpapierschichten
aufzubringen. Dieses aus zwei, gegeneinander abgegrenzten Schich-
ten bestehende System von (oligomeren) Präpolymeren wird nach dem
15 Imprägnierungsvorgang zuerst strahlengehärtet und anschließend bei
einem Druck von mindestens 15 bar und bei Temperaturen von min-
destens 80°C verpreßt. Es entsteht somit ein im wesentlichen
physikalischer Verbund zwischen äußerster, strahlenvernetzter
Aminoplast-freier Acrylatschicht und der darunterliegenden, von
20 der Acrylatschicht chemisch und physikalisch abgegrenzten Amino-
plastschicht. Dabei wird durch die Elektronenstrahlhärtung die
Acrylat-Oligomer-schicht auspolymerisiert und gegebenenfalls
vernetzt, während die davon durch eine scharfe Phasengrenze
abgesetzte Aminoplastschicht nach dem Verpressen für sich alleine
zu einem Duroplasten auskondensiert ist. In einer bevorzugten
25 Ausführungsform dieses Verfahrens wird außerdem eine eventuelle
Pigmentierung bzw. Dekorierung bereits in der Amino-plast-Unter-
schicht angegeben, während als Acrylat-Decklack nur mehr ein
unpigmentierter und damit leicht porenfrei auftragbarer Klarlack
verwendet wird. Ein derartiges System - wie durch folgende Skizze
30 näher erläutert - zeigt bei Bewitterung, insbesondere bei gering-
fügigen Unregelmäßigkeiten in der Decklackschicht eine Unterwande-
rung an der nur physikalisch verbundenen Grenzschicht zwischen
Aminoplast-Unterlage und Decklack. Die Decklackschicht kann sich
daher leicht vom Aminoplast-Untergrund abheben bzw. unerwünschte
35 Grautöne aufweisen.

Skizze zur Veranschaulichung des System-Prinzips:



15 Phasengrenze (Schichtengrenze)

Aminoplast- bzw. Phenoplast-Schicht

20 Schicht 1
Bzw. die daraus durch Strahlenhärtung entstehenden Vernetzung
produkte.

Durch den Verpreßvorgang wird natürlich je nach den lokalen
Elastizitäten und Verformbarkeiten der beiden aufeinanderliegenden
Schichten die Acrylatschicht unterschiedlich tief in die darunter-
liegende Amino- oder Phenoplastschicht gedrückt, sodaß im mikros-
kopischen Querschnittsbild eine verzahnte Phasengrenze feststell-
bar ist (das heißt die beiden separaten Phasen stehen zueinander
wie Zahnräder im Eingriff). Mit den genannten Verfahren werden
zufriedenstellende Witterungseigenschaften und außerdem deutlich
verbesserte Kratzfestigkeiten von bis zu 7 N erzielt.

35 Aber auch dieses Verfahren hat den Nachteil, daß auf die Phenoplast- oder Aminoplast-imprägnierte Trägerpapier-Unterschicht, nur ein physikalisch auf dieser haftender Schutz-Deckfilm aufgebracht wird, wodurch bei Langzeit-Bewitterung oder Oberflächenbeschädigung die Gefahr besteht, daß es beispielsweise durch Wasserdampf-Diffusion durch die äußerste Deckschicht zu deren Unterwanderung 40 und schließlich zum Angriff der darunterliegenden Trägerschicht

kommt. Ferner können Trenn-Effekte zwischen den äußersten Deck- und Schutzschicht auftreten.

5 Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, bei dem die technischen Vorteile der einzelnen Harzsysteme wie der Aminoplaste oder Phenoplaste für die Dekorpapierimprägnierung und jene der Acrylate für die äußerste Schutzschicht erhalten bleiben und zum Unterschied zu den herkömmlichen Verfahren zwischen Aminoplast oder Phenoplast und dem Acrylat bzw. Polyester ein inniger chemischer Verbund in Form eines Reaktionsproduktes aus beiden entsteht.

10

Darstellung der Erfindung

15 Erfindungsgemäß wird ein Verfahren der genannten Art vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem 1. Schritt auf die Trägerschicht bestehend aus mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigem Aminoplast oder Phenoplast imprägnierten Trägermaterialien ein Hydroxylgruppen-hältiges Polyacrylat enthaltend eingebaut in die Polymerkette ungesättigte Comonomere, ausgenommen solche mit freien oder ungeblockten acrylischen und/ oder methacrylischen Doppelbindungen (abgekürzt UPA) oder ein ungesättigter Hydroxylgruppen-hältiger Polyester (abgekürzt UPE) mit einem Di- und/oder Poly-Isocyanat aufgebracht wird, wobei an der Grenzschicht zwischen Aminoplast bzw. Phenoplast und Hydroxylgruppen-hältigem Polyacrylat bzw. Polyester eine deutliche Vermischung und gegenseitige Eindiffusion eintritt und wobei ein stöchiometrischer Überschuß an Isocyanatkomponente in Form eines NCO-Gruppen-Überschusses relativ zu den vorhandenen NCO-reaktiven-Gruppen aus dem Hydroxylgruppen-hältigen Polyacrylat bzw. Polyester und eventuellen NCO-Verbrauchs durch Nebenreaktionen eingesetzt wird, sodaß eine chemische Verbindung aus dem Hydroxylgruppen-hältigen Polyacrylat bzw. Polyester (über die Di- bzw. polyfunktionelle-NCO-Komponente an die Methylolgruppen des Aminoplasts bzw. Phenoplasts durch Ausbildung von Urethangruppen) entsteht; daß in einem 2. Schritt die radikalische, strahleninduzierte Nachvernetzung der Doppelbindungen in den ungesättigten Comonomerbausteinen im Hydroxylgruppen-hältigen Polyacrylat bzw. im ungesättigten Hydroxylgruppen-hältigen Polyester bewirkt wird, und daß in einem 3. Schritt die so erhaltenen witterungsbeständigen Dekorschichten in

20

25

30

35

40

5 Folienform auf die zu beschichtende Kernschicht bei einer Temperatur und einem Druck, wie üblicherweise für das Verpressen von Trägermaterialien mit Aminoplast- bzw. Phenoplast-imprägnierten Dekorfolien eingestellt, aufgepreßt wird.

10 Bei diesem Verfahren wird gewährleistet, daß im Unterschied zum Stand der Technik zwischen dem Aminoplast oder Phenoplast und dem Acrylat ein inniger chemischer Verbund in Form eines Reduktionsproduktes entsteht.

15 Ferner wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein System aufgebaut, welches neben dem Trägermaterial aus folgenden Stoffen besteht:
1 = zuerst nicht ausgehärteter, noch mit Isocyanat reaktionsfähige Methylolgruppen aufweisender Aminoplast- oder Phenoplast (nachstehend abgekürzt auch "B-Zustand-Harz" genannt), plus darauf Stoff 2 = Isocyanat-vernetzbares UPA oder UPE und Stoff 3 = Reaktionsprodukt aus Aminoplast- bzw. Phenoplast-Methylolgruppen und Überschuß-Isocyanat-gruppen aus dem UPA- bzw. UPE-Isocyanat-Ver-

20 netzer-Additionsprodukt, welches - nachdem grundsätzlich nur mindestens di-funktionelle Isocyanate und diese im stöchiometrischen Überschuß zu den aus dem UPA bzw. UPE vorhandenen OH-Gruppen eingesetzt werden - bereits chemisch am UPA- bzw. UPE-Harzrest verankert ist, und welche 3 Stoffe man untereinander zur Reaktion bringt, sodaß zumindest in der mittleren Vermischungs- und Ineinander-Eindiffusionsschicht auch ein neuer Stoff, von der Art eines Urethanaminoplasten, bzw. Urethanphenoplasten entsteht.

25

30 Skizze zur Veranschaulichung des System-Prinzips:

Urethanacrylat	Zone 1
Übergangs-Urethanacrylat-URETHANAMINOPLAST-Mischphase)	
URETHANAMINOPLAST-URETHANACRYLAT-Reinphase) Zone 3	
Übergangs-URETHANAMINOPLAST-Aminoplast-Mischphase)	
Aminoplast	Zone 2
insgesamt nur eine Schicht	

40 Im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren wird bei diesem Verfahren somit eine neue, dritte Komponente als chemische

Verbindungskomponente ins Spiel gebracht, nämlich der Stoff 3, ein Urethan-Aminoplast, bzw. ein Urethan-Phenoplast, nämlich das genannte Reaktionsprodukt aus nur teilweise ausreagiertem Aminoplast bzw. Phenoplast und dessen Methylolgruppen und dem Isocyanat-Vernetzer in Anwesenheit eines ebenfalls mit Isocyanat reaktionsfähigen UPA bzw. UPE unter Anwendung eines stöchiometrischen Überschusses von Isocyanat. Durch Phasen-Vermittlung durch diesen Urethan-Aminoplast bzw. Urethan-Phenoplast können nicht mehr mehrere, voneinander ablösbare Schichten auftreten, sondern es wird ein fließender Übergang in der chem. Zusammensetzung vom reinen Aminoplast bzw. Phenoplast bis zum reinen Urethanacrylat erreicht. Die genannten drei Zonen stehen miteinander wie Zahnräder im Eingriff, die aber miteinander verschweißt sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand einer weiteren Skizze näher erläutert:

20	$-\left(\text{CH}_2-\text{CH}-\right)_x-\left(\text{CH}_2-\text{CH}-\right)_y-\left(\text{CH}_2-\text{CH}-\right)_z$ (oder auch entsprechende COOR COOR ¹ -O*) R ² -CH=CH ₂	ungesättigte Hydroxy-Polyester)
	\	
25	<u>C=O</u>	bzw. deren radikalische Vernetzungsprodukte
	/	
	<u>HN</u>	*) Hydroxyacrylatrest
	\	**) Rest d. Vernetzer-
	<u>R³**</u>)	-Di-bzw. Polyisocyanats
	/	***) Rest der Aminoplast-B-
30	<u>HN</u>	-Zustand-Methylolgruppen
	\	
	<u>C=O</u>	
	/	
	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{O}^{***})$	
35	Aminoplastrest	

40 Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren somit eine an der Grenzschicht vom Basismaterial zur Folie ganz analog zu herkömmlichen Aminoplast- oder Phenoplast-imprägnierten Dekorpapieren gut haftende Beschichtung, welche chemisch nur als eine einzige

Außenschicht definiert werden kann. Unter dem Mikroskop zeigt sich im Querschnitt zwar eine "Mehr-Zonen"-Schicht, welcher aber ohne scharfe, eindeutige Phasengrenzen-Trennlinie vorliegt und mit allmählichem Übergang in ihrer chemischen Zusammensetzung in einer - im Gegensatz zu den herkömmlichen Mehrschichtsystemen relativ breiten, d.h. im Bereich von mehreren μm liegenden Zwischenzone, von durchgehärtetem, die Fasern des Trägerpapiers gut umhüllenden, reinen Aminoplast- bzw. Phenoplast-Harz, neben Bereichen, wo Trägerpapierfasern auch vom Acrylatlack umhüllt sind (beide insgesamt = Zone 1) übergeht in einen Bereich in dem (a) urethanisierter Aminoplast bzw. Phenoplast gelöst ist in normalem Aminoplast bzw. Phenoplast, weiter zu einem Bereich, der hauptsächlich aus einem neuen Stoff besteht, welcher chemisch anzusprechen ist als (b) Urethan-aminoplast- bzw. Urethan-phenoplast-urethan-UPA bzw. -UPE (= "Stoff 3") (beidseitig durch das polyfunktionelle Isocyanat verbunden), darüber eine (c) Lösung von Urethan-UPA bzw. Urethan-UPE in Urethan-Aminoplast-UPA bzw. -UPE, bzw. Urethan-Phenoplast-urethan-UPA bzw. -UPE und deren radikalisch-strahleninduziert entstandenen Vernetzungsprodukte (alle 3 Bereiche a,b,c = Zone 2), bis zur Außenzone - die aber keine separate Schicht darstellt - eines auch noch radikalisch vernetzten UPA bzw. UPE (= Zone 3).

Mittels Infrarotmikroskop-Spektrometrie läßt sich quer zu dieser Schicht somit ein allmählicher Übergang feststellen, aber keine scharfe Schichten-Trennlinie, sodaß das System ein Einschichtsystem ist. Der Verlauf der einzelnen, allmählichen chemischen Übergänge (= Zonen) ist jedoch spektroskopisch feststellbar.

Die nur mehr spektroskopisch anhand ihrer allmählich variierenden chem. Zusammensetzung feststellbaren, allmählichen Stoffzusammensetzungs-Änderungen folgen außerdem natürlich nicht parallel der Trägermaterialoberfläche, sondern - je nach den unterschiedlichen Eindringtiefen bei der Vermischung bzw. Eindiffusion von Stoff 1 in Stoff 2 vor der Urethanisierung - einem außer a) der chemischen Verbindung und b) der tief in die einzelnen Zonen gegenseitig eindringenden Durchmischungen auch noch c) einem Verlauf der Übergänge der chemischen Zusammensetzungen.

Derartige Produkte unterscheiden sich somit grundsätzlich von den Produkten des Standes der Technik, bei welchen immer nur verschie-

dene Stoffe miteinander physikalisch kombiniert werden, während beim erfindungsgemäßen Verfahren die Beschichtungsmaterialien durch eine echte chemische Reaktion miteinander verbunden werden und erst dann radikalisch vernetzt werden und im fertigen Produkt somit auch andere Stoffe, eben solche wie die genannten radikalisch-strahleninduziert vernetzten Urethanaminoplaste bzw. Urethanphenoplaste vorliegen. Demgemäß zeigen solche Produkte sogar dann, wenn die Oberfläche so weit angeschliffen wird, daß teilweise die äußerste Zone voll abgetragen wurde, und die darunterliegende Urethanaminoplast-urethan bzw. Urethanphenoplast, bzw. sogar auch teilweise bis auf die reine unterste Aminoplast- bzw. Phenoplast-Schicht abgetragen wurde, überraschende Bewitterungseigenschaften: An den Stellen, wo bis auf die reine Urethanaminoplast- bzw. Urethanphenoplast-Zone durchgeschliffen wurde, immer noch wesentlich verbesserte Bewitterungseigenschaften als bei normalen Aminoplast-Oberflächen, und sogar an den Stellen, wo auch die Urethanaminoplast- bzw. Urethanphenoplast-Zone weggeschliffen wurde, zwar die übliche Bewitterungsanfälligkeit der Aminoplast- oder Phenoplast-Oberflächen, aber keinerlei Unterwanderung an den Grenzen, wo Urethanaminoplast-UPA bzw. Urethanphenoplast-UPE noch stehengeblieben ist.

Als Trägermaterial kommt Papier infrage, welches mit Aminoplasten bzw. Phenoplasten imprägnierbar ist. Es eignen sich jedoch auch Faservliese auf Basis von natürlichen oder synthetischen Fasern oder auf Basis von Gemischen davon. Besonders eignet sind sogenannte Dekorpapiere.

Als Kernschichten kommen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren infrage:

Schichtpreßstoffplatten, Holzspanplatten, Holzfaserplatten wie mittel- oder hochdichte Holzfaserplatten (HDF-, MDF-Platten), Holzfaserwerkstoffe oder Profilkörper aus derartigen Materialien.

Nach dem erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren ist es vorteilhaft, zur Imprägnierung des Trägermaterials ein Phenolharz zu verwenden, welches vorzugsweise in wässriger Dispersion vorliegt und nur so weit vorkondensiert ist, daß es noch mit Isocyanat-

gruppen reaktionsf ig und bei Temperaturen oberhalb 80°C, vorzugsweise oberhalb 100°C, noch flie f ig ist.

5 Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines wäßrigen Melamin-
harzes zur Imprägnierung des Trägermaterials, welches nur so weit
vorkondensiert ist, daß es noch mit Isocyanatgruppen reaktionsfä-
hig, bei Temperaturen oberhalb 80°C, vorzugsweise oberhalb 100°C,
10 noch fließfähig ist.

Insbesondere ist es vorteilhaft, das Aminoplastharz, vorzugsweise ein Melamin-Formaldehydharz vor Auftragung des UPA- bzw. des UPE-Lack-Systems auf einen Gesamt-Wasser-Restgehalt von 5 bis 25 Gew-%, vorzugsweise auf 10 bis 15 Gew-% vorzukondensieren.

Als ganz besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, die Vorkondensation der Aminoplaste bzw. Phenoplaste, mit denen das Trägermaterial imprägniert wurde, vor Auftragung des UPA- bzw. UPE-Lacksystems nur so wenig vorzukondensieren, daß sie einen NCO-Titer von mindestens 3, vorzugsweise von mindestens 6, insbesondere von mindestens 7 Milliäquivalenten NCO pro Quadratmeter aufweist.

25 Als ganz besonders vorteilhaft hat es sich außerdem erwiesen, die Vorkondensation der Aminoplaste bzw. Phenoplaste mit denen das Trägermaterial imprägniert wurde, so weit zu führen, daß sie einen NCO-Titer von maximal 25, vorzugsweise von maximal 20, insbesondere von maximal 15 Milliäquivalenten NCO pro Quadratmeter aufweisen.

30 Der vorgenannte NCO-Titer der Aminoplaste bzw. Phenoplaste kann dadurch bestimmt werden, daß man eine Probe von 1 dm² des vorkondensierten Aminoplasten - nach Schocktrocknung wie unten beschrieben - mit einer Lösung des im Verfahren anzuwendenden Isocyanats übergießt und nach Erwärmen auf Reaktionstemperatur den Isocyanatverbrauch bezogen auf diese Normfläche durch Zurücktitration mit Di-n-Butylamin bestimmt und dann auf 1 Quadratmeter umrechnet.
35

40 Die erfindungsgemäß insgesamt anzuwendende Isocyanat-Menge ergibt sich aus a) dem stöchiometrischen Bedarf des UPA- bzw. UPE-Systems an (mit Isocyanat-Gruppen) reaktionsfähigen Gruppen, vorzugsweise

5 dessen Hydroxyl-Gruppen, ausgedrückt in Mol-% OH, plus b) dem ein-
zukalkulierenden und in einem Vorversuch (s.unten) zu bestimmenden
Isocyanatverlust durch Nebenreaktionen wie Hydrolyse unter den
Reaktionsbedingungen und c) dem erfindungsgemäßen "signifikanten
NCO-Überschuß", d.h. dem Überschuß an - nach den vorgenannten
Reaktionen mit dem UPA- bzw. UPE-System und eventuellen Nebenreak-
tionen - noch "reaktionsfähigen" Isocyanat, der vorgesehen ist, um
10 mit dem Aminoplast- bzw. Phenoplast zu reagieren.

Der signifikante NCO-Überschuß ist abhängig von der Hydroxyl-Zahl
bzw. dem Mol-% an Hydroxylgruppen des UPA- bzw. UPA-Systems und
soll erfindungsgemäß betragen:

15
$$\text{Mol- \% NCO-Überschuß} = A / \text{Mol- \% OH},$$

wobei A = 20 bis 500, vorzugsweise A = 200 bis 400.

20 Zur Einstellung des für das erfindungsgemäße Verfahren notwendigen
Isocyanat-Gesamt-Überschusses ("Brutto-Überschuß") wird in einem
Vorversuch der Anteil an Isocyanat, welcher unter Verfahrens-
Bedingungen durch andere, als die gewünschten Hauptreaktionen
verbraucht wird bzw. dadurch verloren geht, bestimmt. Dieser
Anteil ist dann bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum
25 berechneten Netto-Überschuß dazuzuaddieren, um den notwendigen
Isocyanat-Brutto-Bedarf zu ermitteln. Dabei kann man in einem
solchen Vorversuch beispielsweise wie folgt vorgehen:

30 Man erzeugt einen Aminoplast- bzw. Phenoplast der gleichen Art und
gleich weit vorkondensiert wie für das erfindungsgemäße Verfahren
vorgesehen, nur mit dem Unterschied, daß sofort nach Erreichen des
Soll-("B-Zustands")-Kondensationsgrades schockgekühlt und im
Vakuum gefriergetrocknet wird.

35 Danach wird die Aminoplast- bzw. Phenoplast-B-Imprägnat-Probe mit
einem Überschuß an dem für das Verfahren anzuwendenden UPA- bzw.
UPE-Isocyanat-Lacksystem übergossen, auf Verfahrens-Reaktionstem-
peratur gebracht und danach der verbliebene Isocyanat-Überschuß
beispielsweise nach der Di-n-Butylamin-Methode zurücktitriert.
40 Aus der Differenz des NCO-Verbrauches an der schockgetrockneten
Probe und einer ungetrockneten Probe ergibt sich der NCO-Verlust

5 durch den Restwassergehalt des Aminoplast- bzw. Phenoplast-Untergrundes, welcher dem Isocyanat in der Vermischungs- und Grenzphase zugänglich und während der Aushärtungszeit reaktionsfähig ist.

10 Analog kann durch NCO-Titration an UPA- bzw. UPE-Lackproben, welche verfahrensanalog als Mischung der Komponente A, das ist das UPA- bzw. UPE-Pigmente+Additive+Wasser-Lacksystem, und Komponente B, nämlich Isocyanat, hergestellt und genauso lang und bei gleicher Temperatur gleichen Bedingungen, beispielsweise Umpumpung des Gemisches wie später an der Auftragswalze/Wanne vorgesehen, ausgesetzt waren, der Isocyanat-Verlust durch Nebenreaktionen im Lacksystem bestimmt werden.

15 Grundsätzlich ergibt sich dann die erfindungsgemäß einzusetzende Gesamt-Isocyanatmenge aus a) dem stöchiometrischen Bedarf des UPA- bzw. UPE-Systems, bezogen auf dessen Anzahl an NCO-reaktiven Gruppen, b) erhöht um den nach o.g. Formel bestimmten signifikanten NCO-Überschuß, zuzüglich c) der Summe aus den nach vorstehenden Methoden bestimmten Isocyanat-Verlusten durch Nebenreaktionen ("SUIV").

20 25 Gegebenenfalls können zur Optimierung des Isocyanatüberschusses nicht umgesetzte Isocyanatgruppen an dem Produkt nach der Trocknung durch Umsetzung mit Di-n-Butylamin und Zurücktitrieren des nicht umgesetzten Amins gegen Bromkresolgrün bestimmt werden. Ebenso kann der optimale Isocyanat-Überschuß durch Reaktion des Aminoplasten wie im vorkondensierten Zustand, d.h. nach Vortrocknung mit einem großen Überschuß an Isocyanat und anschließendem Zurücktitrieren des unverbrauchten Isocyanats nach der Di-n-Butylaminmethode bestimmt werden.

30 35 Als Isocyanatkomponenten, das sind die sogenannten "Komponente B" des Lacksystems, werden bevorzugt aliphatische und/oder cycloaliphatische Di- oder Polyisocyanate verwendet.

40 Es kommen vorzugsweise infrage: Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und deren intermolekulare Additionsprodukte

wie Desmodur N oder L der Firma BAYER, aber auch sogenannte verkappte Isocyanate wie "Desmodur AP stabil" der Fa. BAYER, insbesondere solche, die in wäßrigen Systemen bei Verarbeitungstemperatur aber unterhalb der Härtungstemperatur einige Zeit stabil bleiben. Derartige verkappte Isocyanate weisen vorzugsweise eine Topfzeit bei Raumtemperatur von mindestens 10 min, vorzugsweise von mindestens 1 Stunde, insbesondere von mindestens 3 Stunden auf.

In einer weiteren Ausführungsform können auch anstelle freier Isocyanate Verbindungen verwendet werden, welche bei bzw. knapp unterhalb der Härtungstemperatur Isocyanatgruppen freisetzen oder ausbilden können. Dadurch entstehen wiederum reaktionsfähige di- oder polyfunktionelle Isocyanate, vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanate.

Zur Beschleunigung der urethanisierenden Reaktion der Isocyanatkomponente können übliche Urethanisierungskatalysatoren - vorzugsweise unmittelbar vor UPA- bzw. UPE-Lack-Auftrag - zugegeben werden wie Triäthylendiamin (TÄDA), Dimethylaminoäthyl-Morpholin (XDM) - sogenannte DABLOs - oder auch Dibutylzinn-dilaurat etc.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden UPA sind Hydroxylgruppen-hältige Polyacrylate enthaltend ungesättigte Comonomere ausgenommen solche mit freien oder ungeblockten acrylischen und/oder methacrylischen Doppelbindungen. Als Monomere für das Polyacrylat kommen verzweigte und nicht verzweigte Alkylacrylate und/oder Methacrylate wie Methylacrylat (MA), Äthylacrylat (EA), n-Propyl- und/oder Isopropylacrylat (n/iPA), n-, iso- und/oder tert. Butylacrylat (n/i/tBA), 2-Äthyl-Hexylacrylat (2EHA) oder Methylmethacrylat (MMA) infrage, welche mit Hydroxylgruppen-hältigen Acrylaten wie beispielsweise 2-Hydroxyäthylacrylat (2 HEA) in einer Menge von 5 bis 40 Mol% OH-Gruppen, vorzugsweise 15 bis 35 Mol% OH-Gruppen bezogen auf die durchschnittliche Monomereinheit copolymerisiert sind, und außerdem - zur Bereitstellung von mit Strahlung nachhärtbaren Doppelbindungen - mit einfach oder mehrfach ungesättigten Monomeren des Typs der sogenannten "after-curable-double-bounds"-Comonomere (ACDB-Comonomere) copolymeri-

siert sind. Der Anteil dieser ACDB-Comonomere beträgt 0,1 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 2 bis 10 Mol-%.

5

Als ACDB-Comonomere werden vorzugsweise Comonomere wie Allylacrylat (AA), Vinylacrylat (VA), Mono- und/oder Di-Allylmaleinat (MAM, DAM), Mono- und/oder Di-Allylfumarat (MAF, DAF), Mono- und/oder Di-Allyltetrahydphthalat (MATHPH, DATHPH), 2,2-Dimethylpropan-10 diol-(1,3)-diacrylat (DMPDDA), tert. Butyl-Äthlyenglycoldiacrylat (tBuEGDA) oder Gemische davon eingesetzt. Mit den Anteilen saurer ACDB-Comonomere kann die Wasserdispersierbarkeit der Systeme analog bzw. zusammen mit den und unter Berücksichtigung der unten beschriebenen, gegebenenfalls zu diesem Zweck auch noch copolymerisierbaren Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Anteile in den Systemen eingestellt werden, wobei bevorzugt Allylacrylat ist.

15

Die UPAs können auch geringe Mengen, vorzugsweise 0,1-20 Mol% di- oder polyfunktionelle, vernetzende Komponenten wie Mono- oder Diäthylenglycoldiacrylat (DEGDA) und/oder Butandioldiacrylat (BDDA) und/oder Trimethylolpropandi- bzw. -triacrylat (TMPDA, TMPTA) und/oder Tripropylenglycoldiacrylat (TPGDA) enthalten, wobei zur Vermeidung einer unerwünschten zu hohen Vernetzung bei deren Auswahl und Dosierung auch die gegebenenfalls teilweise vorvernetzende Wirkung von ACDB-Comonomeren wie DMPDDA oder tBuEGDA zu berücksichtigen ist, deren ACDB-Verhalten nicht wie bei den Allylverbindungen auf deren geringeren Reaktivität, bedingt durch die Hyperkonjugation der TT-Elektronen in der Allylgruppe, basiert, sondern auf der sterischen Hinderung durch die jeweiligen Substituenten. Gegebenenfalls können im Gemisch damit auch andere Comonomere wie Styrol eingesetzt werden. In diesem Fall handelt es sich dann nicht mehr um reine UPA, sondern beispielsweise um Styrolacrylate. In diesen Fällen soll der Anteil an solchen Comonomeren nicht größer als 30 Mol-%, vorzugsweise nicht größer als 10 Mol-% sein.

35

40

Nachdem bei den acrylischen Komponenten die Methacrylate, insbesondere das MMA zwar glasigere Decklackfilme bewirken und dabei zu einer gewissen Versprödung führen, so werden diese in eher untergeordneten Mengen und zwar insbesondere nur im Bereich von 0 - 10 Mol-%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 - 5 Mol-% eingesetzt.

Die Alkylacrylate wirken umso mehr flexibilisierend bzw. elastifizierend, je längerkettiger die gewählten Alkylreste sind.

5 Somit kann durch entsprechende Kombination der Monomeren die jeweils gewünschte mechanische Eigenschaft der Beschichtung eingestellt bzw. die Versprödung oder Spannungsrißbildung vermieden werden, falls eine Verformung über enge Radien zur Erzeugung des erfindungsgemäß hergestellten Formteils notwendig

10 ist.

Nachdem ferner bekannt ist, daß durch hydrophile, polare Gruppen die Wasserdispergierbarkeit von Lacksystemen verbessert wird, ist es zweckmäßig, in die UPA-Harze auch geringe Mengen, vorzugsweise 15 2 - 10 Mol-% bezogen auf die mittlere Monomereneinheit im eingesetzten Polymer, insbesondere 2 bis 6 Mol-% Säureeinheiten wie Acrylsäureeinheiten und/oder Methacrylsäureeinheiten und/oder MAM, MAF, MATHF einzubauen bzw. bei UPE-Systemen eine entsprechende Säurezahl einzustellen.

20 Bevorzugt sind Acrylsäureeinheiten.

Bei der Verwendung von Verbindungen mit mehr als einer Doppelbindung als Comonomere in den UPA sind solche bevorzugt, welche 25 neben einer Doppelbindung mit einer ähnlichen strahleninduziert-radikalischen Polymerisations-Reaktivität analog den anderen verwendeten Monomeren, also zu den vorzugsweise eingesetzten Acrylaten, noch eine oder mehrere Doppelbindungen geringerer Reaktivität aufweisen, sodaß diese Doppelbindungen sicherer für 30 die strahleninduzierte Nachhärtung zur Verfügung bleiben. Diese Doppelbindung sind ACDB-Comonomere, vorzugsweise bei Allylacrylaten ausgebildet. Beim Einsatz solcher Comonomere mit gezielt besonders nachreagierbaren Doppelbindungen kann der Anteil dieser Comonomere auch eher an der oberen Grenze, also bei 5 - 20 Mol-%, 35 vorzugsweise bei 5-10 Mol-% bezogen auf die mittlere Gesamt-Anzahl an Monomereneinheiten pro UPA-Molekül gewählt werden.

Bei der Verwendung von Comonomeren zur Bereitstellung nachhärtbarer Doppelbindungen vom Typ der einfach oder mehrfach ungesättigten Verbindungen mit Doppelbindungen ähnlicher Reaktivität wie

5 TMPDA sind zur Vermeidung unerwünschter vorzeitiger Vernetzungen eher niedrige Anteile bevorzugt, also im Bereich von 0,1 - 5 Mol-%, vorzugsweise 1 - 3 Mol-% bezogen auf die mittlere Gesamt-Anzahl an Monomereneinheiten pro UPA-Molekül.

10 Die erfindungsgemäß einzusetzenden UPE sind ferner ungesättigte Polyester, also Polykondensate aus üblicherweise für die Herstellung von ungesättigten Polyesterern verwendeten Monomeren wie Fumar-(FS) und/oder Maleinsäure(anhydrid) (MSA) und/oder Tetrahydrophthaltsäure (THP), wobei gegebenenfalls noch Phthalsäure(anhydrid) (PSA) als Säurekomponenten und Äthylenglycol (EG) und/oder Di-äthylenglycol (DEG) und/oder Propylenglycol (PG) und/oder Dipropylenglycol (DPG) und/oder Butandiol (BD) und/oder Hexandiol (HD) 15 einkondensiert werden.

20 Zusätzlich können noch geringe Mengen, vorzugsweise 1 - 10 Mol-%, insbesondere 2 - 6 Mol-% radikalisch oder strahleninduziert nachreagierbarer Produkte wie Trimethylolpropanmono- oder -diallyläther (TMPMAE bzw. TMPDAE) und 0 bis 15 Mol-%, vorzugsweise 2 bis 10 Mol-% Polyacrylate mit einer oder mehr Hydroxylgruppe(n) wie Trimethylolpropanmonoacrylat (TMPMA) und/oder Trimethylolpropandiacrylat (TMPDA) als Alkoholkomponente sowie gegebenenfalls 25 auch noch geringe Mengen von Vernetzungsmitteln wie Trimethylolpropan (TMP) und/oder Pentaerythrit (PER) einkondensiert werden. Diese Hydroxylgruppen hältigen Polyacrylate können auch im Gemisch mit dem UPE-Lacksystem eingesetzt werden, wobei der Gesamt-Hydroxylgruppengehalt der UPE-Harze und deren beigemischter 30 Vernetzungsmittel in Form von a) OH-Endgruppen zusammen mit b) den Ketten-mittelständigen OH-Gruppen beispielsweise aus einkondensiertem TMP im Vergleich zu den angewendeten Säurekomponenten so eingestellt wird, daß grundsätzlich UPE-Harze mit OH-Endgruppen entstehen und außerdem 35 der Gehalt an reaktionsfähigen OH-Gruppen (inklusive dieser Endgruppen) des UPE-Systems bei 1 bis 15 Mol-%, vorzugsweise bei 1 bis 10 Mol-%, insbesondere bei 1 bis 5 Mol-% liegt.

40 Bei der Verwendung von einkondensierbaren ungesättigten Verbindungen zur Bereitstellung der nachhärtbaren Doppelbindungen

für die UPE-Systeme sind bevorzugt TMPDA, TMPMA und TMPDAE, sowie TMPMAE, besonders bevorzugt ist TMPDAE.

5

Es ist auch möglich, daß als UPE-Systeme ungesättigte analoge, d.h. was den Gehalt an reaktionsfähigen OH-Gruppen und Doppelbindungen anbelangt, Polyesteracrylate eingesetzt werden.

10 Sowohl bei den UPA als auch bei den UPE sind besonders bevorzugt solche Harze, bei denen die Einpolymerisation bzw. die Einkondensierung des Comonomers, welches für die Bereitstellung der strahleninduziert nachhärtbaren Doppelbindungen sorgen soll so erfolgt, daß diese Monomere bei der Herstellung des UPA- bzw. 15 UPE-Harzes erst dann zugegeben werden, wenn sich schon aus den übrigen Comonomeren Oligomere gewisser Kettenlänge gebildet haben, sodaß die ACDB-Comonomeren statistisch gleichmäßig über die UPA- bzw. UPA-Molekülketten verteilt sind.

20 Besonders bevorzugt sind dabei solche Produkte, bei denen die ACDB-Comonomeren bei der Herstellung der UPA- bzw. UPE-Harze unter Ausnutzung der Kinetik bei deren Herstellung erst nach 20% bis 60% der gesamten, für die Polymerisation bzw. Polykondensation des Harzes auf das gewünschte End-Molekulargewicht benötigten 25 Gesamtreaktionszeit zugegeben werden. Besonders bevorzugt ist die Zugabe der ACDB-Comonomeren nach 20-40% der Gesamtreaktionszeit.

Grundsätzlich bevorzugt sind UPA-Systeme, insbesondere reine UPA-Systeme.

30

Der auf diesen UPA- bzw. UPE-Harzen basierende erfindungsgemäß infrage kommende 2-Komponenten-UPA- oder UPE-Lack ist eine Lackzubereitung, welche aus einer Mischung aus Isocyanat (= Komponente B) und der Komponente A (das UPA- bzw. UPE-System) besteht. Die 35 Komponente A ist vorzugsweise ein Wasserlacksystem bestehend aus 40 bis 80 Gew-% Wasser, vorzugsweise aus 40 bis 60 Gew-% Wasser, neben 60 bis 20, vorzugsweise 60 bis 40 Gew-% Feststoffbildnern, wovon 0 bis 60 Gew-% (d.s. 0 bis $60 \times 0,6 = 36$ Gew-% bezogen auf Gesamtłack-Komponente-A-Zubereitung) Farbpigmenten und/oder UV-40 Stabilisatoren, neben 95 bis 45 Gew-% bezogen auf Gesamtłack-Komponente-A-Zubereitung) UPA- bzw. UPE-Harz und dem Rest an

üblichen Stabilisier-, Dispergier-, Oberflächenspannungs-
Reguliermitteln und Entschäummitteln, Viskositäts-Reguliermitteln
5 und Verlaufshilfsmitteln, sowie in der Lacktechnik üblichen
Mittel- und Hochsiedern.

10 In der Regel werden die beiden Lackkomponenten unter Ausnutzung
der sogenannten Topfzeit erst vor Verarbeitung miteinander
vereinigt.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden sie erst unmittelbar
bei Auftragung auf das zu beschichtende Substrat unter inniger
Vermischung zusammengeführt.

20 In einer weiteren Ausführungsform können auch Lackharze wie
vorstehend beschrieben im Gemisch mit 1 - 50 Mol%, vorzugsweise 1
- 30 Mol%, bezogen auf die mittlere Monomereneinheit des Lackharz-
polymeren, acrylischen Monomeren wie insbesondere Butylacrylat,
oder 2-Äthylhexylacrylat, oder Methylmethacrylat oder deren
Gemische als acrylische Gesamtkomponente 1 des Lackes verwendet
werden.

25 Nach dem Lackauftrag wird bei Temperaturen über der Anspring-
temperatur der Urethanisierungsreaktion, das ist die Reaktion
zwischen den Isocyanatgruppen und den Hydroxylgruppen des
Polyacrylates, nachgehärtet. Der Temperaturbereich liegt vorzugs-
weise zwischen 100 und 180°C, insbesondere zwischen 110 und 150°C.

30 Die eingestellte Nachreaktions- und Trocknungstemperatur wird
vorteilhafterweise so gewählt, daß einerseits die Ausbildung von
Dampfblasen vermieden wird und andererseits ein möglichst rascher
und vollständiger Umsatz der Methylolgruppen aus dem Aminoplast
mit den Isocyanatgruppen erfolgt.

35 Das urethanisierte UPA- bzw. UPE-System auf dem Aminoplast- bzw.
Phenoplast-imprägnierten Trägermaterial, in der Folge Primärfolie
genannt, wird/werden radikalisch vernetzt. Diese Vernetzung kann
auch während der urethanisierenden Lackaushärtung geschehen, indem
40 der Lack durch Strahlen gehärtet wird. Als Strahlungsquelle können
beispielsweise in an sich bekannter Weise UV-Strahlen verwendet

werden, wobei man für die UV-Härtung dem Lack sogenannte UV-Sensitizer wie IRGACURE, ESACURE oder DAROCURE der Firma CIBA-GEIGY 5 zusetzt. Die Härtungsreaktion im Lacksystem kann ferner durch Elektronenstrahl ausgelöst werden.

Die so erhaltenen Dekorfolien sind Aminoplast-/Urethanaminoplast bzw. Phenoplast-/Urethanphenoplast-imprägnierte Trägermaterialien. 10 Sie sind gut lager- und stapelfähig und können unmittelbar nach Herstellung oder auch erst nach längerer Lagerung weiterverarbeitet werden. Bevorzugt ist deren Lagerung bei Raumtemperatur nicht länger als 6 Wochen, besonders bevorzugt nicht länger als 14 Tage.

15 Die Luftfeuchtigkeiten bei Lagerung sollen vorzugsweise nicht längere Zeit über 60% rel.LF, insbesondere nicht über 50% rel.LF liegen.

Im dritten Verfahrensschritt wird das so als einzige Folie vorgefertigte Beschichtungssystem auf die zu beschichtende Kernschicht, welche beispielsweise ein Schichtpreßstoff-, Span- oder Holzfaserplatte sein kann, in an sich bekannter Weise das heißt bei Temperaturen von mindestens 80°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 110 und 200°C und bei Drücken von mindestens 5 bar, vorzugsweise von mindestens 10 bar, insbesondere von mindestens 25 bar 25 und einer Preßzeit, welche vorzugsweise im Bereich von 30 Sekunden und 10 Minuten liegt, aufgepreßt. Die anzuwendende Mindest-Preßzeit soll anhand nachstehender Formel in Abhängigkeit von der gewählten Preßtemperatur eingehalten werden:

30 Dabei ergibt sich die Mindest-Preßzeit $min t_p$ in Sekunden nach:

$$min t_p = m + \frac{a}{b + T}$$

35 mit den Parametern:

$$m = -600 \quad b = -70$$
$$a = -67.500$$

40 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

5 Ein imprägnierfähiges Trägerpapier von 100 g/m² (Natronkraftpapier
gebleicht) wird mit einem wäßrigen (50 Gew% Feststoffanteil)
Melamin-Formaldehydharz (Molverhältnis HCHO : Melamin = 2,5 : 1)
auf einer kontinuierlichen Imprägnieranlage bis auf einen Harzge-
halt von 100 g/m² bezogen auf Festharz imprägniert und in einem
10 Schwebe-Trockner bei einer Temperatur von 110°C (Trocknerstrecke:
6 m; Bandgeschwindigkeit: 9 m/min) auf einen Restwassergehalt von
12 Gew-% (Bestimmung durch Trocknung: 2 Stunden im Vakuumtrocken-
schränk bei 80°C) vorgetrocknet und vorkondensiert. Das vorkonden-
sierte Imprägnat weist einen NCO-Titer (bestimmt nach der n-Butyl-
15 amin-Rücktitrationsmethode) von 14 Milliäquivalenten NCO/m² auf.

Auf das aus dem Trockner kommende Band wird sofort in einer
nächsten Station der Imprägnier-/Lackiermaschine ein 2-Kompo-
nenten-Acrylatlack (UPA-Lack) in Form der vorgemischten Komponente
20 A (bestehend aus: UPA-Lackharz + Pigmente + Additive, insgesamt
alles in wäßriger Dispersion mit insgesamt 50 Gew.% Gesamtfest-
stoffgehalt (davon 20 Gew-Teilen Pigmente neben 5 Gew-Teilen
Dispergier-mitteln und Additiven)) plus der unmittelbar vor dem
Auftrag zu dieser Komponente 1 beigemischten Komponente B (das ist
25 das Isocyanat-System) aufgetragen.

Die Auftragsmenge nach der Urethanisierung beträgt 75 g/m² bezogen
auf Lack-Feststoff-Inhalt .

30 Nach dem Lackauftrag wird das beschichtete Imprägnat in einen
Trockner geführt. Dieser hat folgendes Temperaturprofil: 5m
unbeheizte Ablüftzone + 6m Schwebetrockner mit 125°C + 6m
Schwebetrockner mit 140°C.
Es wird ein Restwassergehalt von 5 Gew-% eingestellt und an-
35 schließend die erzeugte beschichtete Dekorfolie abgestapelt.

Als Lackharz wird ein Copolymerisat aus 30 Mol-% 2HEA mit 30 Mol%
EA + 15 Mol% BA, 4 Mol% HA, 5 Mol% MMA und 5 Mol% AS, sowie 1 Mol%
an DEGDA und 10 Mol% AA eingesetzt. Bei einem Anteil von 45 Gew.-
40 Teilen an Lackharz neben 5 Gew.-Teilen 2EHA-Monomer ergeben sich

insgesamt 25 Gew-% an acrylischer Komponente des Gesamtstoffgehalts der Lackkomponente A.

5

Das mittlere Molekulargewicht der Monomereinheit des Polyacrylates beträgt somit: $p_{AMon} = 112,3$.

10 Als Komponente B wird ein trimeres Hexamethylen-diisocyanat mit einem Molekulargewicht von $M = 504,5$ verwendet, welches ein NCO-Äquivalentgewicht von $\text{Äqu}^M_{NCO} = 168$ aufweist.

15 Auf 10 kg Lackkomponente A werden 1,26 kg Isocyanat als Komponente B eingesetzt.

15

Der Feststoffanteil der Lackkomponente beträgt 50 Gew-%, wovon 20 Gew-% Pigmente sowie weitere 5% Additive sind. Es ergeben sich somit 25 Gew-% - das sind 2,5 kg an acrylischer Komponente. Davon entfallen 45/50, nämlich 2,25 kg auf UPA entsprechend nach $1000 \times 2,25 / p_{AMon} = 2250 / 112,3 = 20,04$ mittleren Monomereinheiten oder gemäß den 30 Mol-%-OH-haltigem Monomerenanteil 6,01 Molen Hydroxylgruppen. Diese Lackkomponente wird nun unmittelbar an der Lack-Auftragswalze mittels einer 2-Komponenten-Dosierung und einer kurzen Turbo-Mischstrecke mit der Isocyanat-Komponente vermischt.

25

Bei einer Wahl von 15 ($A = 450$; $15 = 450/30$) Mol-%-Isocyanat-Überschuß (NIÜ) $6,01 \times 1,15 \times \text{Äqu}^M_{NCO} = 6,01 \times 1,15 \times 168 = 1,161$ kg plus (aus der Bestimmung der zu erwartenden Isocyanat-Verluste durch Nebenreaktionen bekannten SUIV = 1,3 g/m²), also insgesamt $1161 + 1,3 \text{g/m}^2 \times (11300 \text{g} / 150 \text{g/m}^2) = 1161 + 97$ g ergeben sich 1,26 kg Isocyanat (Komponente B).

30

Der abgestapelte Film wird in einem getrennten Verfahrensschritt einer Elektronenstrahlhärtung bei 200 kV unterzogen.

35

In einem letzten Arbeitsgang wird der mittels Elektronenstrahlen gehärtete Film in einer Kurztaktpresse auf eine 10mm dicke Schichtpreßstoffplatte bestehend aus Phenolharz-imprägnierten Papieren bei einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 30 bar während 5 Minuten aufgepreßt.

40

Man erhält eine dekorative Platte mit einer Kratzfestigkeit auf der dekorativen Seite von 5 Newton.

5

Im Bewitterungstest nach BAM (Bundesamt für Materialprüfung in Berlin) ergaben sich auch nach 6 Monaten keinerlei sichtbare Oberflächen- oder Farbveränderungen.

10 An einem Teilstück der Platte, von dessen Oberfläche stufenförmig zuerst 70 μm abgeschliffen worden waren, ergaben sich nach 1000 Stunden QUV-Test keine sichtbaren Veränderungen. An der Teilstäche, an der 80 μm abgeschliffen worden waren, sind nur an einzelnen Stellen Farbveränderungen (Vergrauung) sichtbar, an denen der 15 Melaminharz-Untergrund voll bis an die Oberfläche durchdrang. Allerdings war von diesen Stellen ausgehend keinerlei Unterwanderung der benachbarten Zonen in der Lackschicht nachzuweisen.

Beispiel 2:

20 Es wird ein Verfahren wie bei Beispiel 1 durchgeführt, nur daß anstelle des UPA-Lackes ein UPE-Lack verwendet wird.

25 Die Harzgrundlage dieses UPE-Lackes ist ein Gemisch aus 2 Gewichtsteilen eines UPE-Harzes vom Typ "UPE-LV" neben einem Gewichtsteil eines UPE-Harzes vom Typ "UPE-M".

30 UPE-LV ist dadurch gekennzeichnet, daß es sich dabei um ein Polykondensat aus 51 Mol FS ($M=116,07$; $n_{\text{Sr}} = 51$) mit 30 Mol DEG ($M=106,12$) + 10 Mol DPG ($M=134,17$) + 2,3 Mol PG ($M=76,09$) + 8 Mol TMPDAE ($M=214,30$) + 1 Mol TMP ($M=134,17$; $n_{\text{Gly}} = 51,3^*$) handelt. Das mittlere Molekulargewicht des Säureanteils nach Kondensatwasser-Abspaltung beträgt $\text{Kond}^M_{\text{Sr}} = 116,07 - 18 = 98,07$. Das mittlere Molekulargewicht des "Glycol"-Anteils nach Kondensatwasser-Abspaltung beträgt $\text{Kond}^M_{\text{Gly}} = 127,66 - 18 = 109,66$.

35 Somit ist das mittlere Molekulargewicht pro Monomereneinheit nach Kondensatwasser-Abspaltung ($\text{Kond}^M_{\text{MonEinh}}$) gleich 103,9.

40 Aus der OH-Überschuß-Bilanz und der daraus resultierenden Endgruppen-Anzahl ergibt sich somit nach

$$\begin{aligned}
 5 \quad LvM_n &= \frac{Kond^M_{Sr} + Kond^M_{Gly} \cdot (n_{Gly}/n_{Sr})}{n_{Gly}/n_{Sr} - 1} \\
 10 \quad &= \frac{98,07 + 109,66 \cdot (51,3/51)}{(51,3/51) - 1} \\
 &= \text{ca. } 35.000 \quad (P_{\text{mittel}} = 337)
 \end{aligned}$$

n_{Gly}^*) bzw. n_{Sr}
 bedeuten die Mole
 eingesetzter Säure
 (oder auch Anhydrid)
 bzw. Glycols
 (inklusive TMP als
 2-wertiger Alkohol
 mit einer dritten
 freien OH-Gruppe
 aufgefaßt)

ein mittleres (Zahlenmittel) Molekulargewicht für dieses Produkt
 15 von 35.000. Das heißt pro 35.000 g ergeben sich 2 Mol OH-Gruppen
 aus den Endgruppen plus die $1/(51+51,3) = 0,98$ Mol% OH-Gruppen aus
 dem TMP, d.s. 0,98 OH-Gruppen pro $100 \cdot 103,9$ g, also pro 10390 g,
 oder 3,3 OH-Gruppen pro 35000 g, also insgesamt 5,3 Mol OH-Gruppen
 pro 35000 g, entsprechend 0,15 OH pro 1000 g UPE-LV. Das sind 1,57
 20 Mol-% OH bezogen auf mittlere Monomeren-Einheiten.

UPE-M ist dadurch gekennzeichnet, daß es sich dabei um ein
 Polykondensat aus 31 Mol MSA ($M=98,06$) + 12 Mol PSA ($M=148,11$) + 8
 Mol THPSA ($M=152,14$), also $n_{Sr} = 51$, mit 28 Mol DEG ($M=106,12$) +
 25 20,9 Mol PG ($M=76,09$) + 5 Mol TMP ($M=134,17$), also $n_{Gly} = 53,9$
 handelt.

Damit beträgt das mittlere Molekulargewicht des Säureanteils nach
 Kondensatwasser-Abspaltung, welche in diesem Fall aufgrund der
 Verwendung von reinen Säureanhydriden nicht stattfindet: $Kond^M_{Sr} =$
 30 118,3.

Das mittlere Molekulargewicht des "Glycol"-Anteils nach Kondensat-
 wasser-Abspaltung beträgt $Kond^M_{Gly} = 79,07$.

Somit beträgt das mittlere Molekulargewicht pro Monomereneinheit
 nach Kondensatwasser-Abspaltung: $Kond^M_{\text{MonEinh}} = 98,2$.

35 Aus der OH-Überschuß-Bilanz und der daraus resultierenden End-
 gruppen-Anzahl ergibt sich somit ein mittleres (Zahlenmittel)
 Molekulargewicht für dieses Produkt von

$$M_n = \text{d. } 3.500 \quad (P_{\text{mittel}} = \text{rd. } 35).$$

40 Das heißt pro 3.500 g ergeben sich 2 Mol OH-Gruppen aus den End-
 gruppen plus die $5/(51+53,9) = 4,77$ Mol% OH-Gruppen aus dem TMP,
 das sind 4,77 OH-Gruppen pro $100 \cdot 98,7$ g, das sind pro 9870 g oder
 1,69 OH-Gruppen pro 3500 g, also insgesamt 3,69 Mol OH-Gruppen pro

3500 g, entsprechend 1,05 OH pro 1000 g UPE-M, das sind 10,4 Mol-% OH bezogen auf mittlere Monomereinheiten.

5

Das gesamte UPE-Harzsystem hatte somit einen mittleren OH-Gehalt von 4,5 Mol-%.

10 Diese Lackharzmischung weist $(2*0,15+1*1,05)/3 = 0,45$ Mol OH-Gruppen pro 1000 g auf und wird als Harzbasis (Bindemittel) für den UPE-Lack bei einem Gesamt-Feststoffanteil des Lackes von 50 Gew-%, wovon die Hälfte Harzanteil ist, auf die 50% Feststoffanteil sind der Rest Pigmente, Dispergiermittel und Additive; der Rest auf 100% Lack-Komponente A ist Wasser.

15

Auf 10 kg UPE-Lack-Komponente A, welche somit 2,5 kg UPE-Harz enthält, entsprechend 1,13 Molen OH wird als Komponente B Isophorondiisocyanat (IPDI; M=222,28, also Äqu^M_{NCO}=111,14) verwendet. Es wird ein Isocyanat-Überschuß (NIÜ) von 44 (A = 200; 20 44,4 = 200/4,5) Mol% angewandt ($1,13*1,44*111,14 = 180,9$ g) und bei einem separat bestimmten SUIV = 2 g/m² mit $2 \times 10200/150 + 181 = 317$ g Brutto-Anteil an Komponente-B.

25 Als UV-Sensitizer werden der Lackzubereitung 1,5 Gew-% Irgacure 651 fest und 1 Gew-% Irgacure 184 der Firma CIBA-GEIGY beigegeben.

Der Film wird unmittelbar nach dem Lackauftrag einer UV-Bestrahlung mit 6 Stück 200 W-Lampen bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 6 m/min) unterzogen.

30

In einem letzten Arbeitsgang wurde der ausgehärtete Film in einer Kurztaktpresse auf eine 10mm dicke Schichtpreßstoffplatte bestehend aus Phenolharz-imprägnierten Papieren bei einer Temperatur von 140°C und einem Druck von 10 bar 7 Minuten lang aufgepreßt.

35

Es wird eine dekorative Platte mit einer Kratzfestigkeit auf der dekorativen Seite von 2 Newton erhalten.

40 Im Bewitterungstest nach BAM (Bundesamt für Materialprüfung in Berlin) ergaben sich auch nach 6 Monaten keinerlei sichtbare Oberflächen- oder Farbveränderungen.

5 An einem Teilstück der Platte, von dessen Oberfläche stufenförmig zuerst 70 µm abgeschliffen worden waren, ergaben sich nach 1000 Stunden QUV-Test keine sichtbaren Veränderungen. An der Teilfläche, an der 80 µm abgeschliffen worden waren, sind nur an einzelnen Stellen Farbveränderungen wie eine Vergrauung festzustellen, an denen der Melaminharz-Untergrund voll bis an die Oberfläche durchdrang. Allerdings war ausgehend von diesen Stellen keinerlei 10 Unterwanderung der benachbarten Zonen im Lacksystem festzustellen.

Gewerbliche Verwertbarkeit

15 Die durch das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren hergestellten Verbundmaterialien eignen sich insbesondere als Fassadenplatten in der Außenanwendung.

Patentansprüche:5 **Anspruch 1:**

Verfahren zur Herstellung eines dekorativen Formteils umfassend eine Kernschicht sowie diese ein- oder beidseitig umgebende witterungsbeständige Dekorschicht(en), dadurch gekennzeichnet, daß in einem 1. Schritt auf die Trägerfolie bestehend aus mit 10 Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Aminoplast oder Phenoplast imprägnierten Trägermaterialien ein Hydroxylgruppen-hältiges Polyacrylat enthaltend eingebaut in die Polymerkette ungesättigte Comonomere, ausgenommen solche mit freien oder ungeblockten 15 acrylischen und/oder methacrylischen Doppelbindungen oder ein ungesättigter Hydroxylgruppen hältiger Polyester mit einem Di- und/oder Poly-Isocyanat aufgebracht wird, wobei an der Grenzschicht zwischen Aminoplast bzw. Phenoplast und Hydroxylgruppen-hältigem Polyacrylat bzw. Polyester eine deutliche Vermischung und gegenseitige Eindiffusion eintritt und wobei ein stöchiometrischer Überschuß an Isocyanatkomponente in Form eines NCO-Gruppen-Überschusses relativ zu den vorhandenen NCO-reaktiven-Gruppen aus dem Hydroxylgruppen hältigen Polyacrylat bzw. Polyester und eventuellen NCO-Verbrauchs durch Nebenreaktionen eingesetzt wird, sodaß eine chemische Verbindung aus dem Hydroxylgruppen-hältigen Polyacrylat bzw. Polyester über die Di- bzw. 20 polyfunktionelle-NCO-Komponente an die Methylolgruppen des Aminoplasts bzw. Phenoplasts durch Ausbildung von Urethangruppen entsteht; daß in einem 2. Schritt die radikalische, strahleninduzierte Nachvernetzung der Doppelbindungen in den ungesättigten 25 Comonomerbausteinen im Hydroxylgruppen-hältigen Polyacrylat bzw. im ungesättigten Hydroxylgruppen-hältigen Polyester bewirkt wird, und daß in einem 3. Schritt die so erhaltenen witterungsbeständigen Dekorschichten in Folienform auf die zu beschichtende Kernschicht bei einer Temperatur und einem Druck, wie üblicherweise 30 für das Verpressen von Trägermaterialien mit Aminoplast- bzw. Phenoplast-imprägnierten Dekorfolien eingestellt, aufgepreßt wird.

Anspruch 2:

Beschichtungsverfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß 40 ein Aminoplast verwendet wird, welcher ein mit Isocyanatgruppen reaktionsfähiges, bei Temperaturen oberhalb 80°C, vorzugsweise

oberhalb 100°C noch fließfähiges, vorzugsweise in wässriger Dispersion vorliegendes Melaminharz ist.

5

Anspruch 3:

Beschichtungsverfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Aminoplastharz, vorzugsweise ein Melamin-Formaldehydharz ist und vor Auftragung des UPA- bzw. des UPE-Lack-Systems auf 10 einen Gesamt-Wasser-Restgehalt von 5 bis 25 Gew-%, vorzugsweise auf 10 bis 15 Gew-%.

Anspruch 4:

Beschichtungsverfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß 15 ein Phenoplast verwendet wird, welcher ein noch mit Isocyanatgruppen reaktionsfähiges, bei Temperaturen oberhalb 80°C, vorzugsweise oberhalb 100°C noch fließfähiges vorzugsweise in wässriger Dispersion vorliegendes Phenolharz ist.

20

Anspruch 5:

Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Aminoplast bzw. Phenoplast bis zur Auftragung des UPA- bzw. UPE-Isocyanat-Systems nur so wenig 25 vorkondensiert wird, daß er einen NCO-Titer von mindestens 3, vorzugsweise von mindestens 6, insbesondere von mindestens 7 Milliäquivalenten NCO pro Quadratmeter aufweist.

Anspruch 6:

Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch 30 gekennzeichnet, daß der Aminoplast bzw. Phenoplast bis zur Auftragung des UPA- bzw. UPE-Isocyanat-Systems jedenfalls aber so weit vorkondensiert wird, daß er einen NCO-Titer von maximal 25, vorzugsweise von maximal 20, insbesondere von maximal 15 Milliäquivalenten NCO pro Quadratmeter aufweist.

35

Anspruch 7:

Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch 40 gekennzeichnet, daß der angewandte Isocyanat-Überschuß gemäß der Formel:

Mol-% NCO-Überschuß = A / Mol-%OH,

5 eingestellt wird, wobei A eine Zahl zwischen 20 bis 500 ist, vor-
zugsweise zwischen 200 und 400 und wobei Mol-%OH den Gehalt des
eingesetzten Hydroxylgruppen hältigen Polyacrylates bzw. Polyesters
an mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähigen OH-Gruppen bedeutet.

10 Anspruch 8:
Urethanaminoplast, dadurch gekennzeichnet, daß ein nur teilweise
ausreagierter Aminoplast, vorzugsweise einer gemäß den Ansprüchen
5 und 6, mit di- und/oder polyfunktionellen Isocyanaten in Anwe-
senheit eines Hydroxylgruppen-hältigen UPA- oder UPE-Harzes umge-
15 setzt wird, wobei ein stöchiometrischer Überschuß von Isocyanat
gemäß Anspruch 7 angewendet wird und die Doppelbindungen des UPA-
bzw. UPE-Harzes strahlenchemisch induziert radikalisch polymeri-
siert werden.

20 Anspruch 9:
Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß als Isocyanatkomponente ein aliphatisches
und/oder ein cycloaliphatisches Di- oder Polyisocyanat verwendet
wird.

25 Anspruch 10:
Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß als Di- und/oder Polyisocyanatkomponente eine
Verbindung verwendet wird, welche bei bzw. kurz unterhalb der
30 Härtungstemperatur Isocyanatgruppen freisetzt oder ausbildet,
vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen und/oder
cycloaliphatischen Isocyanate.

Anspruch 11:
35 Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch
gekennzeichnet, daß im Hydroxylgruppen hältigen Polyacrylat
Monomere bestehend aus C1- bis C8-Alkyl-Acrylaten und/oder
Methacrylaten, 5 bis 40 Mol-%, vorzugsweise 15 bis 35 Mol-%
Hydroxyalkyl-Acrylaten sowie 0,1 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 2 bis
40 10 Mol-% ungesättigte Comonomere (ACDB-Comonomere) ausgenommen

solche mit freien oder ungeblockten acrylischen und/oder methacrylischen Doppelbindungen vorliegen.

5

Anspruch 12:

Beschichtungsverfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylgruppen hältige Polyacrylat durch Einbau geeigneter Comonomerer wasserdispergierbar ist, wobei es vorzugsweise 5 bis 10 Mol-%, insbesondere 2 bis 6 Mol-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure enthält.

10

Anspruch 13:

Beschichtungsverfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylgruppen hältige Polyacrylat 0,1 bis 20 Mol% an radikalisch vernetzbaren Comonomeren enthält.

15

Anspruch 14:

Beschichtungsverfahren nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylgruppen hältige Polyacrylat bis zu 30 Mol%, vorzugsweise bis zu 10 Mol%, copolymerisierbare Comonomere, vorzugsweise Styrol, oder Tripropylenglycoldiallylätther (TPGDA) enthält.

25

Anspruch 15:

Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroxylgruppen hältiger ungesättigter Polyester ein Polyester bestehend aus radikalisch polymerisierbaren Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden, neben Anteilen nicht radikalisch polymerisierbarer Dicarbonsäuren oder deren Anhydride und 2-wertigen Alkoholen mit einem Anteil an Hydroxylgruppen (inkl. der Endgruppen) von 1 bis 15 Mol-%, vorzugsweise von 1 bis 10 Mol-%, insbesondere von 1 bis 5 Mol-% mit Isocyanatgruppen reaktionsfähiger OH-Gruppen verwendet wird.

35

Anspruch 16:

Beschichtungsverfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydroxylgruppen-hältige ungesättigte Polyester bis zu 15

5 Mol-%, vorzugsweise 2 bis 10 Mol-% zwei oder mehrere Hydroxylgruppen hältige Polyacrylate einkondensiert enthält.

10 Anspruch 17:
Beschichtungsverfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydroxylgruppen hältige ungesättigte Polyester 1 bis 10 Mol-%, vorzugsweise 2 bis 6 Mol-% radikalisch oder strahleninduziert nachreagierbare Alkohole einkondensiert enthält.

15 Anspruch 18:
Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydroxylgruppen-hältige ungesättigte Polyester geringe Mengen, vorzugsweise 0,1 bis 2 Mol-% Vernetzungsmittel einkondensiert enthält.

20 Anspruch 19:
Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Aminoplast oder Phenoplast im getränkten Trägermaterial, welches vorzugsweise ein Dekorpapier ist, im B-Zustand vorliegt.

25 Anspruch 20:
Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylgruppen-hältige Polyacrylat oder das Hydroxylgruppen hältige ungesättigte Polyester-System in Form einer Lack-Zubereitung aufgetragen wird, welche aus einer möglichst unmittelbar vor dem Auftrag zubereiteten Mischung 30 aus Isocyanat (= Komponente B) und der Komponente A des Hydroxylgruppen hältigen Polyacrylates bzw. Hydroxylgruppen hältigen ungesättigten Polyester-Systems besteht, welches aus 40 bis 80 Gew-% Wasser, vorzugsweise aus 40 bis 60 Gew-% Wasser, neben 60 bis 20, vorzugsweise 60 bis 40 Gew-% Feststoffbildnern, wovon 0 bis 60 Gew-% Farbpigmente und/oder UV-Stabilisatoren sind, neben 35 95 bis 45 Gew-%, vorzugsweise 57 bis 18 Gew-% bezogen auf die Gesamtłackzubereitung aus Hydroxylgruppen-hältigen Polyacrylaten bzw. Hydroxylgruppen hältigen ungesättigten Polyester-Harzen sowie die für die Lacktechnik üblichen Zusatzstoffe und Mittel- und 40 Hochsiedern enthält.

Anspruch 21:

5 Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 9 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylgruppen hältige Poly-
acrylat bzw. der Hydroxylgruppen hältige ungesättigte Polyester in Lösung oder im Gemisch mit 1 bis 50 Mol-%, vorzugsweise 1 - 30 Mol-% an ungesättigten Monomeren bezogen auf die mittlere
10 Monomereneinheit des Hydroxylgruppen hältigen Polyacrylates eingesetzt wird.

Anspruch 22:

15 Beschichtungsverfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet,
daß die ungesättigten Monomere niedrigmolekulare Acrylate und/oder
Methacrylate, vorzugsweise C1- bis C8- Alkylacrylate, oder Styrol
sind.

Anspruch 23:

20 Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 9 bis 11 oder 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroxylgruppen hältige ungesättigte Polyester solche verwendet werden, deren Gehalt an ungesättigten Comonomeren (ACDB-Comonomeren) erst ab 20 bis 60%, vorzugsweise erst ab 20 bis 40% der zum Erreichen des gewünschten End-Molekulargewichtes notwendigen Reaktionszeit
25 einkondensiert werden.

Anspruch 24:

23 Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 9 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die radikalische Nachvernetzung
30 durch UV-Strahlung ausgelöst wird, wobei der Lackzubereitung
übliche UV-Sensitizer beigegeben werden.

Anspruch 25:

35 Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüchen 1 bis 7 oder 9 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die radikalische Nachver-
netzung durch Elektronenstrahl-Härtung bei üblichen, der zu
härtenden Beschichtungsdicke angemessenen Beschleunigerspannungen,
vorzugsweise bei solchen von 100 bis 300 kV, insbesondere von 150 bis 250 kV erfolgt.

Anspruch 26:

5 Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 9 bis
25, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufpressen der Dekorschichten
auf die Kernschicht bei Temperaturen von über 80°C, vorzugsweise
zwischen 100 und 200°C und bei Drücken von mindestens 4 bar,
vorzugsweise mindestens 10 bar, insbesondere von mindestens 15 bar
erfolgt und daß eine Preßzeit eingestellt wird, welche von der
10 angewandten Preßtemperatur T in Grad Celsius gemäß der Formel

a

$$min t_p = m + \frac{a}{b + T} \text{ Sekunden}$$

15 abhängt, wobei m = - 600
a = - 26.500
und b = - 70
ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No
PCT/AT 97/00049

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 659 780 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21 April 1987 see column 1, line 5 - column 4, line 23 ---	8
X	WO 94 10211 A (PPG INDUSTRIES) 11 May 1994 see page 2, line 16 - page 2, line 33 see page 6, line 32 - page 8, line 31 -----	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT 97/00049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08G18/67 C08G18/68 C08G18/62 C09D175/14 C09D175/16
 B44C5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 B44C C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 109 043 A (D. F. DELAPP) 22 August 1978 see column 2, line 5 - column 7, line 31; examples 1-7	8
A	---	1-3,9, 10,19
X	WO 92 20724 A (PPG INDUSTRIES) 26 November 1992 see page 2, line 5 - page 11, line 9	8
A	---	1-3,9, 10,20
X	EP 0 548 690 A (BASF CORPORATION) 30 June 1993 see page 2, line 5 - page 5, line 56 ---	8
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

15 July 1997

Date of mailing of the international search report

25.07.1997

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Doolan, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 97/00049

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4109043 A	22-08-78	NONE	
WO 9220724 A	26-11-92	US 5492731 A	20-02-96
EP 548690 A	30-06-93	US 5281443 A BR 9205016 A CA 2084711 A DE 69205812 D DE 69205812 T ES 2082338 T JP 6264025 A	25-01-94 22-06-93 21-06-93 07-12-95 23-05-96 16-03-96 20-09-94
US 4659780 A	21-04-87	BR 8700356 A EP 0272346 A AU 586725 B AU 6697686 A US 4711929 A	09-08-88 29-06-88 20-07-89 30-06-88 08-12-87
WO 9410211 A	11-05-94	AU 673561 B AU 5410694 A AU 6202996 A CA 2145850 A DE 69308585 D EP 0666874 A EP 0744412 A ES 2101353 T JP 7508792 T	14-11-96 24-05-94 24-10-96 11-05-94 10-04-97 16-08-95 27-11-96 01-07-97 28-09-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/AT 97/00049

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/67 C08G18/68 C08G18/62 C09D175/14 C09D175/16
B44C5/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B44C C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 109 043 A (D. F. DELAPP) 22.August 1978 siehe Spalte 2, Zeile 5 - Spalte 7, Zeile 31; Beispiele 1-7	8
A	---	1-3,9, 10,19
X	WO 92 20724 A (PPG INDUSTRIES) 26.November 1992 siehe Seite 2, Zeile 5 - Seite 11, Zeile 9	8
A	---	1-3,9, 10,20
X	EP 0 548 690 A (BASF CORPORATION) 30.Juni 1993 siehe Seite 2, Zeile 5 - Seite 5, Zeile 56	8
	---	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist.

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist.

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

'G' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15.Juli 1997	25.07.1997

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Betriebsleiter

Doolan, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00049

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 659 780 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21.April 1987 siehe Spalte 1, Zeile 5 - Spalte 4, Zeile 23 ---	8
X	WO 94 10211 A (PPG INDUSTRIES) 11.Mai 1994 siehe Seite 2, Zeile 16 - Seite 2, Zeile 33 siehe Seite 6, Zeile 32 - Seite 8, Zeile 31 -----	8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Aktenzeichen

PCT/AT 97/00049

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4109043 A	22-08-78	KEINE	
WO 9220724 A	26-11-92	US 5492731 A	20-02-96
EP 548690 A	30-06-93	US 5281443 A BR 9205016 A CA 2084711 A DE 69205812 D DE 69205812 T ES 2082338 T JP 6264025 A	25-01-94 22-06-93 21-06-93 07-12-95 23-05-96 16-03-96 20-09-94
US 4659780 A	21-04-87	BR 8700356 A EP 0272346 A AU 586725 B AU 6697686 A US 4711929 A	09-08-88 29-06-88 20-07-89 30-06-88 08-12-87
WO 9410211 A	11-05-94	AU 673561 B AU 5410694 A AU 6202996 A CA 2145850 A DE 69308585 D EP 0666874 A EP 0744412 A ES 2101353 T JP 7508792 T	14-11-96 24-05-94 24-10-96 11-05-94 10-04-97 16-08-95 27-11-96 01-07-97 28-09-95